

補助事業番号 2021M-194

補助事業名 2021年度 高耐熱性高熱伝導性ナノファイバーの新規高性能放熱材料への応用
補助事業

補助事業者名 岡山大学大学院自然科学研究科 内田 哲也

1 研究の概要

剛直性高分子ポリパラフェニレンベンゾビスオキサゾール(PBO)のナノファイバーを大量作製する装置を開発するとともに、その装置を用いてPBOナノファイバーを作製した。得られたPBOナノファイバーは高耐熱性、高熱伝導性、軽量、絶縁性の特徴が期待されることから、PBOナノファイバーを用いて積層シート、多孔体、複合体を作製し、構造と物性の特徴を明らかにした。

2 研究の目的と背景

ポリパラフェニレンベンゾビスオキサゾール(PBO) (Fig. 1)の繊維は高熱伝導性、高耐熱性、高強度、高弾性率などの優れた物性を有する。また、ナノファイバー(NF)には比表面積が大きい、ナノサイズである、繊維内で分子が配列するなどの特徴がある。PBONFを複合材料中に添加することにより、母材の物性向上や機能性付与などが期待され、ナノサイズの補強材(フィラー)を用いることで表面積や数密度が大きくなり、より高い添加効果が期待できる。NFの製造方法として電解紡糸(エレクトロスピンニング)法が知られているが、強酸にしか溶解しないPBOには適していない。そのため従来法ではPBOのナノファイバー(NF)は作製できていなかった。我々は希薄溶液からの結晶化を利用したPBONFを作製する方法を確立していた。

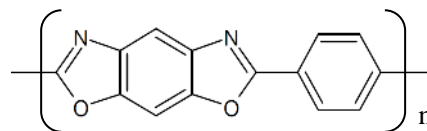


Fig.1 ポリパラフェニレンベンゾビスオキサゾール(PBO)の化学構造

そこで本研究では、希薄溶液からの急冷結晶化を利用して高結晶性、高配向性のPBONFを大量作製できる装置の開発を検討した。また、PBONFを用いた高性能材料への応用を検討するため、PBONFを用いた積層シート、多孔体、複合体を作製して構造と物性の関係を検討した。

3 研究内容 (<http://achem.okayama-u.ac.jp/polymer/flow-uchida.html>)

(1) PBOナノファイバー大量作製装置の開発

PBOナノファイバー大量合成のために、作製条件の最適化を行った。これまでの検討ではPBOを0.1wt%の濃度で溶解させた溶液からナノファイバーを作製していた。PBOの濃度を増加させると、1バッチで得られるPBOナノファイバーの量が増大する。そのためPBO濃度を増加させて得られるPBOナノファイバーの形態を確認した。その結果、PBO濃度が0.5wt%でもPBOナノファイバーが得られることがわかった。この検討の結果、同

じ溶液量でPBOナノファイバーを作製しても5倍の重量のPBOナノファイバーが得られるようになった。得られた結果は大量作製装置の設計に有用な情報となった。詳細を以下に示す。

[実験] PBO 1.5gと94.5wt% 硫酸 300gをナスフラスコに加え、結晶化溶液を調製した(PBO濃度0.5 wt%)。120°Cのオイルバスで加熱し、攪拌しながらPBOを溶解させた。ナスフラスコを0°Cの氷水に入れ、急冷結晶化を行った。急冷結晶化物を蒸留水へ攪拌しながら加えた後、中性になるまで水洗した。ホモジナイザー(IKA製T25 digital)を30分、卓上型超音波洗浄機(BRANSON製2510J-MT)で超音波を2時間照射した。得られたPBOナノファイバーの形態を走査型電子顕微鏡(SEM)(日本電子社製JSM-IT100)で観察した。溶媒への分散性を調べるため、水とTHFにPBOナノファイバーを加えた分散液(PBO濃度0.005wt%)を作製し、光学顕微鏡観察を行った。X線回折測定にはX線回折装置(島津製作所社製MAXima_X XRD-7000、Rigaku製 variMax Rapid)を用いて測定を行った。

[結果] PBO濃度 0.5wt%で作製したPBOナノファイバーのSEM観察写真をFig. 2に示す。比較のために従来の方法(PBO濃度0.1wt%)で作製したPBOナノファイバーをFig. 3に示す。いずれも分散したPBOナノファイバーが観察された。PBOナノファイバーの直径と長さを測定したところPBO濃度が0.5wt%でもほぼ同じであった(Table1)。結晶性、および溶媒への分散性もPBO濃度0.1wt%で作製したものと同等であった。このことからPBOナノファイバーの作製時の濃度は0.5wt%でも問題ないことがわかった。

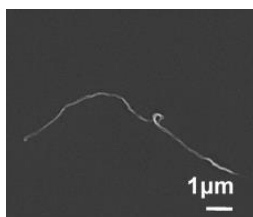


Fig. 2 PBO ナノファイバー
(PBO 濃度 0.5wt%から作製)

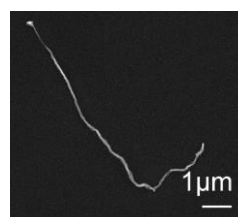


Fig. 3 PBO ナノファイバー
(PBO 濃度 0.1wt%から作製)

Table1 作製したPBOナノファイバーの直径と長さの関係

結晶化温度	PBO 濃度	直径 (nm)	長さ (μm)
0°C	0.1wt%	90±49	5.7±1.9
	0.5wt%	96±23	5.6±4.0

PBOナノファイバーの作製には120°Cの熱濃硫酸を用いる。そのため通常の金属容器は使えない。またガラス製の器具では破損の恐れがあるため使用できない。そこで熱濃硫酸でも安定して使用できる素材を検討した。その結果、ハステロイが本研究の大

量合成装置に適していることがわかった。そこでハステロイを用いた溶解容器（加熱容器）を用いた耐熱酸性を有するPBOナノファイバーの作製装置を設計、構築した。

（2）PBOナノファイバーの大量作製

作製したPBOナノファイバー作製装置を作製した。その装置で得られたPBOナノファイバーのSEM写真をFig. 4に示す。これまでの少量スケールで作製したPBOナノファイバーと太さ、長さがほぼ同じであった。また、X線回折を用いた結晶性の評価でもこれまでのものと同等の結果が得られた。

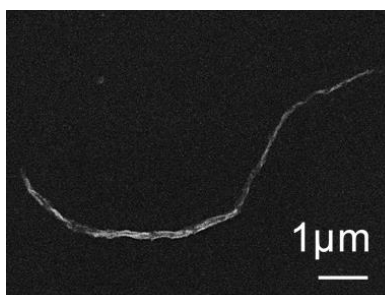


Fig. 4 大量作製装置で作製した PBO ナノファイバー

（3）実用化のための物性検証

PBOナノファイバーを積層したシート（Fig. 5）は軽量、高耐熱性を有し、面内方向の熱伝導性が高く、熱伝導異方性があることがわかった（Table 2）。この結果、熱伝導異方性を有する軽量な放熱シートとして用途に適していることがわかった。

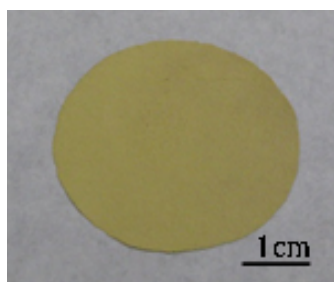


Fig. 5 PBO ナノファイバー積層シート

Table2 PBO ナノファイバー積層シートの物性

	物性値
密度	$1.10 \pm 0.07 \text{ (g/cm}^3\text{)}$
空隙率	$28.7 \pm 4.2 \text{ (\%)}$
比表面積	$42.6 \text{ (m}^2\text{/g)}$
弾性率	$1.48 \pm 0.14 \text{ (GPa)}$
耐熱性	$650 \text{ (}^\circ\text{C)}$
熱拡散率 面内方向	$5.36 \pm 0.38 \times 10^{-6} \text{ (m}^2\text{/s)}$
厚み方向	$0.29 \pm 0.04 \times 10^{-6} \text{ (m}^2\text{/s)}$
線熱膨張係数	$-1.42 \times 10^{-5} \text{ (K}^{-1}\text{)}$

またPB0ナノファイバーを用いた多孔体 (Fig. 6) は、比表面積が $120\text{m}^2/\text{g}$ と大きく、高空隙率で耐熱性も高いことがわかった。この結果、耐熱性を有する軽量な吸音材などの用途に適していることがわかった。

次にPB0ナノファイバーを添加した複合体の検討を行った。その詳細を以下に示す。

[実験]

ポリプロピレン (PP) /PB0ナノファイバー (NF) 複合体フィルムの作製

PPに対してPBONFが0.1、0.5、1.0wt%となるように添加した。微量型高せん断成形加工機 (井元製作所製 IMC-1643) を用いて熔融混練法により混練温度 170°C 、回転速度500rpmの条件でPP/PBONF複合体を作製した。真空加熱プレス機 (井元製作所製 IMC-11FD) を用いて温度 180°C 、圧力4MPaの条件でPP/PBONF複合体フィルムを作製した。

ポリカーボネート (PC) /PBONF複合体フィルムの作製

PCに対してPBONFが0.1、0.3、0.5wt%となるように添加した。微量型高せん断成形加工機を用いて、熔融混練法により混練温度 250°C 、回転速度500rpmの条件でPC/PBONF複合体を作製した。真空加熱プレス機を用いて温度 270°C 、圧力4MPaの条件でPC/PBONF複合体フィルムを作製した。

複合体フィルムの物性評価

作製した各複合体フィルムの光学顕微鏡観察、引張試験、熱拡散率測定、熱機械分析 (TMA) を行った。光学顕微鏡観察は光学顕微鏡 (Nikon社製 ECLIPSE Ci-POL) を用いた。引張試験は引張試験機 (今田製作所製 SV-201NA) を用い、ダンベル状に切り抜いた有効長さ10mm、幅2mmの引張試験試料を作製し、4mm/minの引張速度で行った。熱拡散率測定は熱物性測定装置 (BETHEL社製 Thermowave Analyzer TA-LT) を用い、フィルムを $2\text{cm}\times 2\text{cm}$ に切り出し、黒化処理を施し測定を行った。METTLER TOLEDO製 DMA1を用い、TMAモード、荷重0.1N、PPIは昇温速度 $1.5^\circ\text{C}/\text{min}$ で $30\sim 100^\circ\text{C}$ の範囲、PCは昇温速度 $3^\circ\text{C}/\text{min}$ で $30\sim 200^\circ\text{C}$ の範囲で線熱膨張係数の測定を行った。

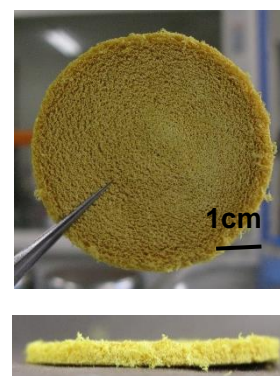


Fig. 6 PBONF 多孔質体

[結果と考察]

複合体フィルムの光学顕微鏡観察結果を Fig. 7 に示す。

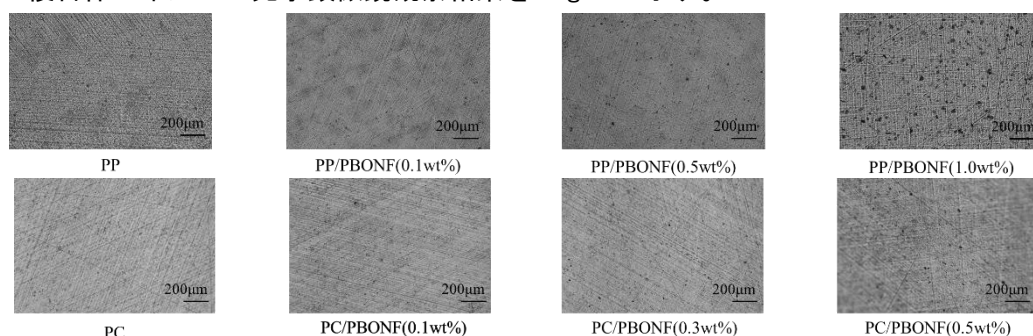


Fig. 7 複合体フィルムの光学顕微鏡観察結果

PP/PBONF (0.1wt%) 複合体フィルムで PBONF は均一に分散していたが、PP/PBONF (0.5wt%) 複合体フィルムで凝集物がわずかに見られ、PP/PBONF (1.0wt%) 複合体フィルムで多くの凝集物が見られた。また、PC/PBONF (0.1wt%) 複合体フィルムで PBONF は均一に分散していたが、PC/PBONF (0.3wt%、0.5wt%) 複合体フィルムでは凝集物がわずかに見られた。

引張試験結果、熱拡散率測定結果、TMA 結果を Table 3 に示す。PP/PBONF 複合体フィルムでは、すべての添加濃度で弾性率および降伏強度、面内方向の熱拡散率が向上した。一方、PC/PBONF 複合体フィルムでは、0.1wt%の添加濃度で弾性率および降伏強度が向上した。また、すべての添加濃度で面内方向の熱拡散率が向上した。PP/PBONF 複合体フィルムおよび PC/PBONF 複合体フィルムのいずれの場合も PBONF を添加することで線熱膨張係数が小さくなった。したがって、複合体フィルムの寸法安定性が向上したことがわかる。これらの結果から PBONF の少量添加により、力学物性および熱的物性の向上が確認できた。PBONF には引張による伸びに対する変形を抑制する効果があると考えられる。また、PBONF の配向により面内方向の熱拡散率が向上したと考えられる。さらに、繊維の長さ方向に縮む負の線熱膨張係数を有する PBONF がフィルムの熱膨張を抑制し、寸法安定性が向上したと考えられる。

Table 3 複合体フィルムの引張試験結果、熱拡散率測定結果、線熱膨張係数測定結果

フィルム	弾性率 (GPa)	降伏強度 (MPa)	熱拡散率 ($\times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$)		線熱膨張係数 ($\times 10^{-6} /\text{K}$)
			面内方向	厚さ方向	
PP	0.74 \pm 0.06	22.3 \pm 4.6	0.361 \pm 0.095	0.109 \pm 0.004	197.3
PP/PBONF(0.1wt%)	0.78 \pm 0.06	22.7 \pm 5.5	0.473 \pm 0.072	0.099 \pm 0.009	151.5
PP/PBONF(0.5wt%)	0.87 \pm 0.09	27.9 \pm 1.9	0.425 \pm 0.110	0.115 \pm 0.014	171.1
PP/PBONF(1.0wt%)	0.88 \pm 0.03	27.8 \pm 0.7	0.534 \pm 0.085	0.104 \pm 0.013	152.5
PC	1.02 \pm 0.07	44.9 \pm 3.2	0.753 \pm 0.018	0.126 \pm 0.009	78.9
PC/PBONF(0.1wt%)	1.12 \pm 0.07	50.2 \pm 4.8	1.115 \pm 0.156	0.117 \pm 0.007	72.9
PC/PBONF(0.3wt%)	1.11 \pm 0.03	46.7 \pm 2.9	0.829 \pm 0.223	0.114 \pm 0.001	69.6
PC/PBONF(0.5wt%)	0.99 \pm 0.06	43.2 \pm 2.4	1.083 \pm 0.048	0.145 \pm 0.008	69.8

4 本研究が実社会にどう活かされるか—展望

サイバー空間(仮想空間)とフィジカル空間(現実空間)を高度に融合させたシステムにより、with/postコロナ社会における経済発展と社会的課題の解決を両立した人間中心の社会を構築するには、5Gなどに対応する最先端の電子機器が必要である。電子機器の高性能化とともに問題となるのが部品からの熱の発生である。発生した熱が蓄積されると部品が高温となり、性能の低下や故障をもたらしてしまう。そのため優れた性能を有する放熱材量が求められている。金属や炭素材料を用いた放熱材量が開発されているが絶縁性能を必要とする電子機器への利用は制限がある。本研究で得られるPBOナノファイバーは絶縁性でありながら高熱伝導性を有するため、前述の諸問題を解決することができる。その結果、様々な5G利用環境による通信の高速化にもなう各種サービスのリモート化促進、非接触状況の拡大による感染危険性の抑制が可能となる。また、高分子でありながら400°C以上安定な高耐熱性も有することから、その使用分野は広い。したがって本申請研究が実現できればwith/postコロナ社会における新しい快適な生活環境が構築できるとともに、文科省、経産省が掲げている「マテリアル革新力強化」に大きく貢献できる。

5 教歴・研究歴の流れにおける今回研究の位置づけ

PBONFの作製と応用はこれまで基礎研究的な位置づけで進めてきていた。今回の研究によりPBONFの大量作製法が確立でき、高性能放熱材料へ応用できることがわかったことは、我々の研究を実用化に進めていく上での礎となるに違いない。

6 本研究にかかわる知財・発表論文等

今後、データを揃えて今年度中には特許出願する予定である。

7 補助事業に係る成果物

(1)補助事業により作成したもの

該当なし

(2)(1)以外で当事業において作成したもの

該当なし

8 事業内容についての問い合わせ先

所属機関名： 岡山大学（オカヤマダイガク）

住 所： 〒700-8530 岡山市北区津島中3-1-1

担 当 者： 准教授 内田哲也（ウチダテツヤ）

担 当 部 署： 大学院自然科学研究科（ダイガクインシゼンカガクケンキュウカ）

E - m a i l: tuchida@cc.okayama-u.ac.jp

U R L: <http://achem.okayama-u.ac.jp/polymer/flow-uchida.html>